

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—34643

⑥Int. Cl.³
 C 07 C 31/12
 29/04
 // B 01 J 31/08

識別記号 庁内整理番号
 7059—4G 6742—4H

⑫公開 昭和56年(1981)4月6日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑬第3級ブチルアルコールを製造する方法

⑭特 願 昭54—110440
 ⑮出 願 昭54(1979)8月31日
 ⑯発明者 奥村義治
 川越市大字木野目1936番地25
 ⑰発明者 金子勝三

埼玉県入間郡大井町大字西鶴ヶ岡2174番地の19
 ⑱出願人 東亜燃料工業株式会社
 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号
 ⑲代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1.発明の名称 第3級ブチルアルコールを製造する方法

2.特許請求の範囲

(1) イソブチレンを含有する①炭化水素混合物からイソブチレンと水とを選択的に反応させ第3級ブチルアルコールを製造する方法において、多孔性の酸型陽イオン交換樹脂とスルホンとを存在させ100℃以下で反応させることを特徴とする第3級ブチルアルコールを製造する方法。

(2) イソブチレンを含有する②炭化水素混合物からイソブチレンと水とを選択的に反応させ第3級ブチルアルコールを製造する方法において、表面積0.5～20.0m²/gおよび交換容量2～5meq/gのスルホン化ステレン-ジビニルベンゼン共重合体の多孔性の酸型陽イオン交換樹脂とスルホンの濃度が5.0～9.7重量%の水との混合液とを存在させ、イソブチレン、ローブテン類、ブタン類を含有

する③炭化水素混合物中のイソブチレンの水/イソブチレンのモル比を1～10の割合とし、温度が40～100℃、該④炭化水素混合物が液状を保持する圧力で反応させることを特徴とする上記方法。

(3) 前記のスルホンがスルホラン、スルホレン、ジエチルスルホンまたはジメチルスルホンであることを特徴とする特許請求の範囲(1)または(2)に記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、イソブチレンを含有する①炭化水素混合物から第3級ブチルアルコール(以下TBAといふ)を高収率で製造する方法に関する。

さらに詳しくは、多孔性の酸型陽イオン交換樹脂とスルホンとの存在下に、イソブチレンを含有する②炭化水素混合物からイソブチレンと水とを選択的に反応させTBAを高収率で製造する方法に関するものである。

酸性陽イオン交換樹脂および種々の溶媒の存在下に、オレフィン系不飽和化合物を水和して

(1).

(2).

BEST AVAILABLE COPY

特開昭56-34643(2)

対応するアルコール類を製造する方法については多くの提案がなされている。たとえば、イソブチレン又はイソブチレン含有炭化水素混合物を酸性イオン交換剤を触媒として有機酸水溶液で反応させる方法(特開昭50-32116号、特公昭53-14044号公報)、同様の触媒を用いて反応系中に1価アルコールを添加して反応させる方法(特開昭50-137906号公報)、同じく反応系中にグリコール、グリコールエーテル、グリコールジエーテルなどを添加して反応させる方法(特開昭51-59802号公報、米国特許第4096194号明細書)などイソブチレンと水とを反応させてTBAを製造する方法、あるいは、酸性イオン交換樹脂の触媒およびスルホンの存在下にオレフイン系不飽和化合物、特にブテン-1および/またはブテン-2と水とを100~220℃の温度で反応させ第2級ブチルアルコール(以下BBAという)を製造する方法(特開昭53-7605号公報)などが提案されている。

(3)

樹脂とスルホンの存在下にイソブチレンと水とを100℃以下の温度で反応させることにより副反応を抑制し、かつ反応速度と転化率を著しく促進することを見出し本発明を完成したのである。

すなわち、本発明は、イソブチレンを含有するO₄炭化水素混合物からイソブチレンと水とを選択的に反応させTBAを製造する方法において、多孔性の酸型陽イオン交換樹脂とスルホンとを存在させ100℃以下で反応させることを特徴とするTBAの製造方法である。

本発明に用いるイソブチレンを含有するO₄炭化水素混合物は特に限定されるものではなく、通常は炭素数が4の炭化水素類で、たとえば、イソブチレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブタン、エーブタンなどを主体とするもので若干のO₃またはO₅の炭化水素を含有していてもよい。工業的には石油類の水蒸気分解、溶解分解などから得られるイソブチレン含有のO₄留分が用いられる。

(5)

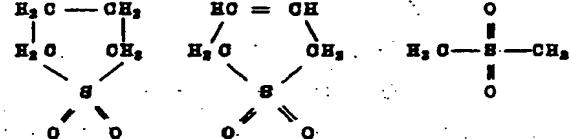
しかしながら、これら公知方法のうちイソブチレンを水和してTBAを製造する方法は、反応速度的には若干の向上が認められるが、反応系に添加して存在させる有機酸あるいは有機溶媒とイソブチレンとの付加物などの副生物が生成する。また、それら副生物および反応系に添加される溶媒などは、TBAの沸点に近いかまたはそれ以下の沸点を有するために、溶媒からTBAの分離回収を困難あるいは経費のかかるものとしている。さらに、ブテン-1およびブテン-2と水とを100~220℃の温度で反応させてBBAを製造する方法では、溶媒の安定性は認められるが、原料にイソブチレンを含有するO₄炭化水素混合物を用いてイソブチレンと水とを水和してTBAを製造する場合に、BBAの生成およびイソブチレンの二量化が起るため、イソブチレンを選択的に水和して高収率でTBAを製造することができないという問題がある。

本発明者らは、上記のような問題点を改善するため研究を重ねた結果、特定のイオン交換

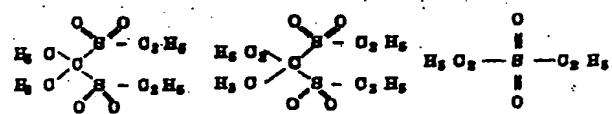
(4)

本発明で用いるのに適したスルホン類は、非環状または環状のスルホン類で、たとえば、

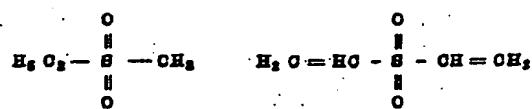
スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン



スルホナール、トリオナール、ジエチルスルホン



エチルメチルスルホン、ジビニルスルホン、



などがあげられる。また、これらスルホン類は混合物として用いることもできる。スルホン類は、通常水に溶解して使用するが、その使用量は、水100重量部に対して100~3000

(6)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭56-34643(3)

重量%が望ましく、特に200~2000重量部が好ましい。

本発明において用いる多孔性の酸型陽イオン交換樹脂は、強酸性の陽イオン交換樹脂が好ましく、たとえば、ステレンとジビニルベンゼンとの共重合体を母核として、これにスルホン酸基の入ったポリスチロールスルホン酸型樹脂、フェノールとホルムアルデヒドを縮合したものにスルホン酸基の入ったフェノールスルホン酸型樹脂あるいはフッ化ビニルエーテルとフルオロカーボンとの共重合体にスルホン酸基の入ったバーフルオロスルホン酸樹脂などであり、幾何学的構造面からは物理的な細孔を有する多孔性(ポーラス、ハイポーラス)型で、表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (乾燥重量)以上、交換容量 2.0 meq/g (乾燥重量)以上であることが好ましい。

触媒の使用量は、触媒を懸濁状で使用する場合と、固定床で使用する場合で異なるが、前者の場合はスルホン類の水溶液に対して $0.1\sim 1.0$ 重量%が好ましい。

(7)

5.0 meq/g のスルホン化ステレン-ジビニルベンゼン共重合体の多孔性の酸型陽イオン交換樹脂と、スルホラン、スルホレン、ジエチルスルホン、またはジメチルスルホンの濃度が $5.0\sim 9.7$ 重量%、特に好ましくは $6.0\sim 9.5$ 重量%の水との混合液で、イソブチレン、ローブテン類、ブタン類を含有する 0.4 炭化水素混合物中のイソブチレンの水/イソブチレンのモル比が $1.0\sim 1.00$ 、特に好ましくは $1.6\sim 6.0$ の割合で、温度が $40\sim 100^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $60\sim 100^\circ\text{C}$ で、該 0.4 炭化水素混合物が液状を保持する圧力、特に好ましくは $7\sim 18 \text{ kPa}/\text{cm}^2$ で反応させるものである。

なぜならば、スルホン化ステレン-ジビニルベンゼン共重合体の表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の通常のゲル型樹脂では交換容量が 2.0 meq/g 以上でも触媒としての活性は低く、また、交換容量が 2.0 meq/g 以下であれば表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であつてもその触媒活性は低い。また、スルホン類の濃度が $5.0\sim 9.7$ 重量%において水

(8)

を多く、イソブチレンに対する水のモル比は 1 以下になると反応率が低下し、一方モル比が大き過ぎると反応器の効率が低下するので $1\sim 1.0$ の範囲が好ましい。

反応温度は 100°C 以下が望ましく、特に $40\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。

反応圧力は、常圧でもよいが反応温度における原料炭化水素混合物の蒸気圧ないしはそれよりも若干加圧下で操作するのが好ましい。

反応器の型式は、回分式でもよいが、通常は多孔性の酸型陽イオン交換樹脂を固定床とした連続式で行われる。

反応時間は、回分式の場合は通常 $20\text{分}\sim 10\text{時間}$ の範囲であり、連続式の場合には通常炭化水素の液時空間速度(LHSV) $0.3\sim 1.0 \text{ hr}^{-1}$ の範囲が適当である。

本発明の好ましい実施の態様は、上記の条件のうちでも特に表面積 $0.5\sim 2.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $3\sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および交換容量 $2.0\sim 5.0 \text{ meq/g}$ 、特に好ましくは $2.0\sim$

(9)

/イソブチレンのモル比 $1\sim 1.0$ においてイソブチレンの水和反応が促進されるが、反応温度 $100\sim 200^\circ\text{C}$ においてはイソブチレンの二量化反応およびローブテン類の水和反応が促進されジイソブチレンおよびTBAが生成するために、イソブチレンと水との選択的反応においては $40\sim 100^\circ\text{C}$ の温度が効果的である。

原料のイソブチレン含有 0.4 炭化水素混合物とスルホン水溶液とを触媒充填反応器において反応させ、得られた水和反応生成物の混合物は蒸留して未反応炭化水素混合物とTBAを含むスルホン水溶液とに分離し、この水溶液分については蒸留を行なつて粗TBA(TBA/水共沸混合物)とスルホン水溶液とに分離する。粗TBAは常法により水を除去して実質的に純粋なTBAとし、分離された未反応炭化水素混合物とスルホン水溶液は反応器に再循環して水和反応に用いることができる。

以上、本発明の方法によるとイソブチレン含有 0.4 炭化水素混合物からイソブチレンを選択

(10)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭56-34643(4)

的に水和する方法において、イソブチレンの反応速度、転化率が著しく増加されるとともに副反応を抑制して高収率でTBAを製造することができる。さらに、スルホン類の沸点はTBAに比べて相当に高く、蒸留分離が容易であり、再使用が簡単である。

また、本発明の方法を利用するとイソブチレンを含有するC₄-炭化水素混合物からイソブチレンを単離することができる。すなわち、イソブチレン含有C₄-炭化水素混合物中のイソブチレンを本発明の方法により選択的にTBAに転換し、引続きTBA含有スルホン水溶液と未反応炭化水素混合物とを分離し、TBA含有スルホン水溶液より蒸留によりTBAを分離した後、公知の方法によりTBAを脱水してイソブチレンを得る方法で、きわめて高純度のイソブチレンを得ることができる。

以下に本発明をさらに具体的に説明するために実施例および比較例を示す。

実施例1～6

搅拌棒つきのオートクレーブを使用して、スルホン化されたステレン-ジビニルベンゼン共重合体の多孔性(ハイポーラス)型の陽イオン交換樹脂を触媒とし、水にスルホン類を添加した水溶液でイソブチレン含有C₄-炭化水素混合物(イソブチレン40.0%、ローブテン類40.0%、ブタン類20.0%)の水和反応を第1表に示す条件で行つた。反応終了後、急冷して反応生成物をガスクロマトグラフで分析し、イソブチレンおよびローブテンの転化率並びにTBAおよびSBAの選択率を求めてその結果を第1表に併記した。

(1)

(2)

第 1 表

実 施 例		1	2	3	4	5	6
触媒	表面積(m ² /g) 交換容量(meq/g) 使用量(g)	3 4.5 5	184 3.2 5	42 4.7 5	84 4.1 10	28 2.7 5	42 4.7 5
溶媒	名 称 使用量(g)	スルホラン 220	スルホラン 240	スルホラン 220	スルホレン 250	ジメチルスルホン 220	ジメチルスルホン 170
水の量(g)	50	50	50	20	50	100	
イソブチレンの量(mol)	1.0	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	
反応温度(°C)	80	80	100	60	80	70	
反応圧力(kg/cm ²)	12	12	16	7	12	9	
反応時間(hr)	1	1	1	1	1	4	
イソブチレン転化率(mol%)	76.0	82.0	79.0	86.0	75.0	90.0	
D-ブテン転化率(mol%)	痕跡	痕跡	2.0	痕跡	痕跡	痕跡	
TBA選択率(mol%)	92.0	92.0	96.0	100	92.0	92.0	
SBA選択率(mol%)	—	—	—	—	—	—	

【注】 1. TBA選択率は反応したイソブチレンを基準とするTBAのモル%

2. SBA選択率は反応したローブテンを基準とするSBAのモル%

(3)

比試例 1 ~ 6

特開昭56- 34643 (5)

実施例と同様の反応器、触媒、原料炭化水素を用いるイソブチレンの水和反応において、反応系中にスルホン酸を添加しない場合と、触媒の表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下あるいは交換容量が 2.0 meq/g 以下の場合および反応温度が 100°C 以上の場合について比較実験を行つた。実験条件並びに実験結果を第2表に併記した。

なお、イソブチレン、n-ブテンの転化率およびTBA、SBAの選択率は実施例と同様にして求めた。

60

第 2 表

比 試 例		1	2	3	4	5	6
触媒	表面積 (m^2/g) 交換容量 (meq/g) 使用量 (g)	<0.1 4.8 5	4.2 4.7 5	3 4.2 5	<0.1 4.8 5	<0.1 4.8 5	5.0 0.8 5
溶媒	名 称 使用量 (g)	無添加 0	無添加 0	無添加 0	スルホラン 22.0	スルホラン 22.0	スルホラン 22.0
水 の 量	(g)	27.0	27.0	27.0	5.0	5.0	5.0
イソブチレンの量 (mol)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
反 応 温 度 (°C)		60	80	140	80	140	80
反 応 压 力 (kPa/cm^2)		12	12	25	12	25	12
反 応 時 間 (hr)		1	1	1	1	1	1
イソブチレン転化率 (mol%)		5.4	5.6	6.0	5.7	7.0	5.9
n-ブテン転化率 (mol%)		痕跡	痕跡	8.0	痕跡	9.0	痕跡
T B A 選 択 率 (mol%)		85.0	84.0	43.0	98.0	45.0	98.0
S B A 選 択 率 (mol%)		—	—	5.6.0	—	5.8.0	—

〔注〕 1 TBA 選択率は反応したイソブチレンを基準とする TBA のモル%

2 SBA 選択率は反応したn-ブテンを基準とする SBA のモル%

61

BEST AVAILABLE COPY

手続補正書

昭和 55 年 11 月 29 日

特許庁長官 島田春樹 殿

特開昭56- 34643(6)

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 110440 号

2. 発明の名称 第 3 級ブチルアルコールを製造する方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区一ツ橋一丁目 1 番 1 号

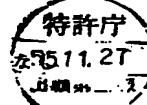
氏名 東亜燃料工業株式会社
(名 称)

代表者 松山彬

4. 代理人
住所 東京都港区虎ノ門一丁目 24 番 11 号
第二岡田ビル 電話 (504) 1894番

氏名 弁理士 (7179) 内田 明
(ほか 1 名)

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 25511.27
(1) 

ンとの水溶液 (TBA 4.5 %、水 76.4 %、3-メチルスルホラン 12.1 %) を配管 3 から 513 モル / 時の速度でそれぞれ第 1 水和反応器 101 に供給する。第 1 水和反応器 101 からの反応混合物は配管 4 から取出され分離器 102 で炭化水素層と水層に分離する。その炭化水素層 (イソブチレン含量 2.3 %) を配管 5 から 15.1 モル / 時の速度、水を配管 2 から 14.6 モル / 時の速度および 3-メチルスルホラン水溶液 (-3 メチルスルホラン含量 27.5 %) を配管 9 から 34.8 モル / 時の速度でそれぞれ第 2 水和反応器 104 に供給する。第 1 、第 2 水和反応器には実施例 1 ~ 6 で用いたと同様のスルホン酸型陽イオン交換樹脂 (表面積 4.2 m² / g 、交換容量 4.8 meq / g) が充填されており、第 1 水和反応器 101 は温度 70 °C 、 LHSV 1 hr⁻¹ 、圧力 1.5 kg / cm² G 、第 2 水和反応器 104 は温度 70 °C 、 LHSV 2 hr⁻¹ 、圧力 1.5 kg / cm² G 、また分離器 102 は温度 40 °C 、滞留時間 15

7. 補正の対象

- (1) 明細書の説明の詳細な説明
- (2) 明細書の図面の簡単な説明
- (3) 図面

8. 補正の内容

- (1) 明細書第 10 頁第 7 行の「100°」を「100 °C」と訂正する。
- (2) 同第 11 頁第 19 行の「比較例を示す。」の次に「なお、実施例および比較例における多はモルを示す。」を追加する。
- (3) 同第 15 頁の末行の下に、次の文章を挿入する。

「実施例 7

本例では図面に示すような装置により C₄ 炭化水素混合物からイソブチレンを連続的に水和し、TBA として分離回収する方法を示す。

原料炭化水素混合物 (ブタン類 2.9 %、ブテン -1 24.8 %、ブテン -2 24.3 %、イソブチレン 45.0 %) を配管 1 から 22.2 モル / 時の速度、TBA と 3-メチルスルホラ

(2)

分の各条件を維持した。第 2 水和反応器 104 の反応混合物は配管 10 で取出され蒸留塔 105 へ供給し、未反応炭化水素混合物 (イソブチレン含量 4.8 %) を配管 11 から 1.24 モル / 時の速度で分離回収した。分離器 102 の水層は配管 6 から 49.9 モル / 時の速度で TBA 分離回収蒸留塔 103 へ供給し、塔頂配管 7 から残存の未反応炭化水素混合物 (イソブチレン含量 20.0 %) を 5 モル / 時の速度および蒸留塔上部の側流配管 8 から粗 TBA (TBA 含量 63.7 %) を 14.6 モル / 時の速度で分離回収した。原料炭化水素混合物中のイソブチレンからの TBA の收率は 93.0 % であり、TBA の選択率は 92.99 % 以上であった。なお、エーテルの転化率は痕跡であった。

4. 図面の簡単な説明

添付の図面は、本発明の方法を連続的に実施する装置の一例を示すものである。

101 ... 第 1 水和反応器、

(4)

(S)

104... 第2水和反応器

特開昭56-34643(7)

(4) 図面を別紙の通り補正する。

(5)

